

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-188130
(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.CI.

C07C211/54
C07C211/56
C07C217/92
C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 05-345931

(71)Applicant : HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1993

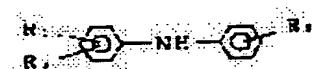
(72)Inventor : ANZAI MITSUTOSHI
TAKAAI SEIICHI

(54) DIAMINODIPHENYL COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new diaminodiphenyl compound useful as an electron charge transfer agent to be used in e.g. organic electroluminescent elements exhibiting excellent luminescent characteristics.

CONSTITUTION: This compound is expressed by formula I (R1 and R2 are each a halogen, an alkyl, an alkoxy, an aralkyl, or a (lower alkyl or a lower alkoxy- substituted)phenyl, however, the substituents are not same simultaneously; R3 is H, a halogen, an alkyl, an alkoxy or an aralkyl; R4 is H, Cl, methyl or methoxy), e.g. N,N'-bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-4,4'- diaminodiphenyl. This compound of formula I can be obtained by condensation reaction between a diphenylamine compound of formula II and a 4,4'- dihalogenobiphenyl compound of formula III (X is Cl, Br or I).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-188130

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 C 211/54
211/56
217/92
C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/14

識別記号
C 0 7 C 211/54
211/56
217/92
C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/14

府内整理番号
8517-4H
8517-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全15頁)

(21)出願番号 特願平5-345931

(71)出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(22)出願日 平成5年(1993)12月24日

(72)発明者 安西 光利

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化
学工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 高相 聖一

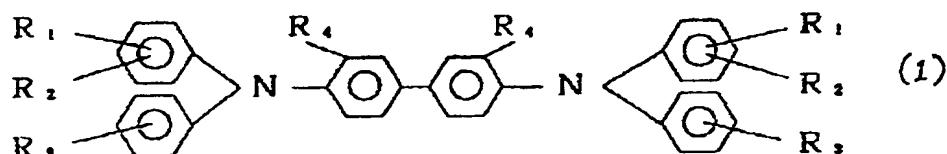
茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化
学工業株式会社筑波研究所内

(54)【発明の名称】 ジアミノジフェニル化合物及び該化合物を用いた有機電界発光素子

(57)【要約】 (修正有)

*これら化合物を正孔輸送剤とした有機電界発光素子。

【構成】 一般式1のジアミノジフェニル化合物と、こ*



(R₁、R₂はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、フェニル基、あるいは低級アルキル基又は低級アルコキシ基を置換基とするフェニル基を、R₃は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基あるいはアラルキル基を、R₄は水素原子、クロル原子、メチル基あるいはメトキシ基を表し、R₁とR₂

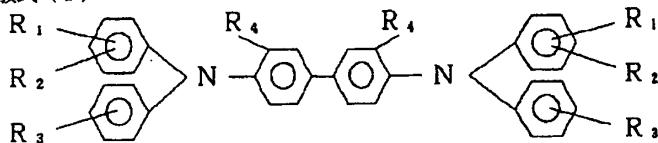
は同じ置換基ではない。)

【効果】 本新規なジアミノジフェニル化合物は優れた正孔輸送能を有し、正孔輸送材料として広範囲に利用できる。また熱的に安定で良好な薄膜を形成し、これらの化合物を正孔輸送剤とした有機電界発光素子は優れた発光特性を示し、表示素子として広範囲に利用できる。

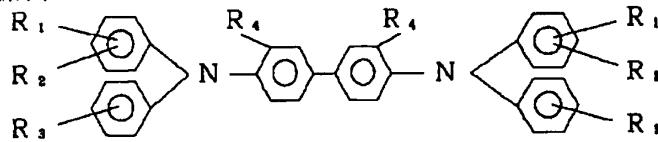
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)



(式中、R₁、R₂はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、フェニル基、あるいは低級アルキル基又は低級アルコキシ基を置換基として有するフェニル基を表し、R₃は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基あるいはアラルキル基を表し、R₄は水素原子、クロル原子、メチル基あるいはメトキシ※



(式中、R₁、R₂はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、フェニル基、あるいは低級アルキル基又は低級アルコキシ基を置換基として有するフェニル基を表し、R₃は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基あるいはアラルキル基を表し、R₄は水素原子、クロル原子、メチル基あるいはメトキシ基を表し、R₁とR₂は同時に同じ置換基ではない。)で表されるジアミノジフェニル化合物を少なくとも一種、用いることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機電界発光素子などに用いられる電荷輸送剤として有用な新規なジアミノジフェニル化合物及び該化合物を用いた有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機化合物を構成要素とする電界発光素子は、従来より検討されていたが、充分な発光特性が得られていなかった。しかし、近年数種の有機材料を積層した構造とすることにより、その特性が著しく向上し、以来、有機物を用いた電界発光素子に関する検討が活発に行われている。この積層構造とした電界発光素子はコダック社のC. W. Tangらにより最初に報告されたが (Appl. Phys. Lett. 51(1987)913)、この中では 10 V 以下の電圧で 1 000 cd/m² 以上の発光が得られており、従来より実用化されている無機電界発光素子が 200 V 以上の高電圧を必要とするのに比べ、格段に高い特性を有することが示された。

【0003】これら積層構造の電界発光素子は、有機蛍光体と電荷輸送性の有機物(電荷輸送剤)及び電極を積層した構造となっており、それぞれの電極より注入された電荷(正孔及び電子)が電荷輸送剤中を移動して、それらが再結合することによって発光する。有機蛍光体としては、8-キノリノールアルミニウム錯体やクマリリ

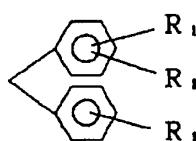
*【化1】

2

※基を表し、R₁とR₂は同時に同じ置換基ではない。)で表されるジアミノジフェニル化合物。

【請求項2】少なくとも電極、正孔輸送層、発光層及び電極からなる有機電界発光素子においてその正孔輸送層に用いる電荷輸送剤として下記一般式(1)

【化2】



など蛍光を発する有機色素などが用いられている。また、電荷輸送剤としては電子写真感光体用有機材料として良く知られた種々の化合物を用いて検討されており、

20 例えはN, N'-ジ(3-トリル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルや1, 1-ビス[N, N-ジ(4-トリル)アミノフェニル]シクロヘキサンといったジアミン化合物や4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン化合物が挙げられる。更に、銅フタロシアニンのようなポルフィリン化合物も用いられている。

【0004】ところで、有機電界発光素子は、高い発光特性を有しているが、発光時の安定性や保存安定性の点で充分ではなく、実用化には至っていない。素子の発光時の安定性、保存安定性における問題点の一つとして、電荷輸送剤の安定性が指摘されている。電界発光素子の有機物で形成されている層は 50 ~ 数百ナノメートルと非常に薄く、単位厚さあたりに加えられる電圧は非常に高い。また、発光や通電による発熱もあり、従って電荷輸送剤には電気的、熱的あるいは化学的な安定性が要求される。

更に、一般的に素子中の電荷輸送層は、非晶質の状態にあるが、発光または保存による経時により、結晶化を起こし、これによって発光が阻害されたり、素子破壊を起こすといった現象が見られている。この為、電荷輸送剤には非晶質なわちガラス状態を容易に形成し、かつ安定に保持する性能が要求される。

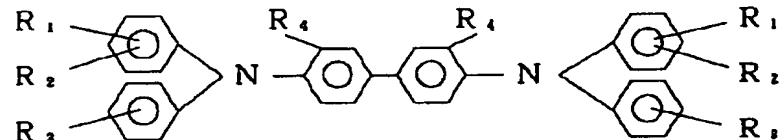
【0005】このような電荷輸送剤に起因する発光素子の安定性に関し、例えは、単純な構造のジアミン化合物やポルフィリン化合物においては、電気的、熱的に安定で比較的高い発光特性の得られている物が有るが、結晶化による素子の劣化は解決されていない。また、ヒドラゾン化合物は、電気的、熱的安定性において充分ではないため、好ましい材料ではない。

【0006】

50 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光

特性のみならず、発光時の安定性、保存安定性に優れた有機電界発光素子を実現し得る電荷輸送剤として有用な新規なジアミノジフェニル化合物及び該化合物を用いた有機電界発光素子を提供することにある。

【0007】

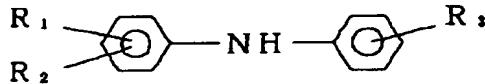


(式中、R₁、R₂はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、フェニル基、あるいは低級アルキル基又は低級アルコキシ基を置換基として有するフェニル基を表し、R₃は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基あるいはアラルキル基を表し、R₄は水素原子、クロル原子、メチル基あるいはメトキシ基を表し、R₁とR₂は同時に同じ置換基ではない。)

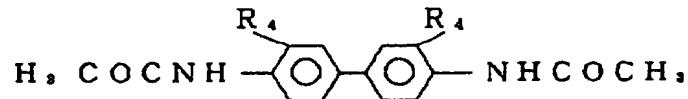
【0008】本発明の前記一般式(1)で表されるジアミノジフェニル化合物は新規化合物であり、これらは相当する4,4'-ジハロゲン化ビフェニル化合物と相当するジフェニルアミン化合物との縮合反応、または、相当するベンジン化合物と相当するハロゲン化アリールとの逐次縮合反応により合成することができる。これらの縮合反応はウルマン反応として知られる方法である。

【0009】例えば、下記一般式(2)

【化4】

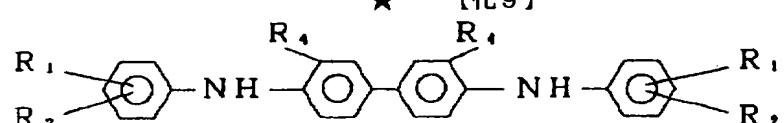
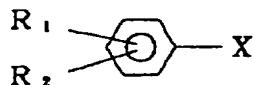


(式中、R₁、R₂、R₃は前記一般式(1)と同じ意味を表す。)



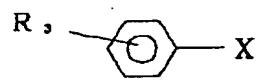
(式中、R₁は前記一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるN,N'-ジアセチル体に下記一般式(6)

【化8】



(式中、R₁、R₂、R₃は前記一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるN,N'-ジアリールベンジン化合物に、更に下記一般式(8)

【化10】



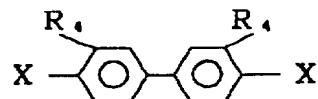
(式中、R₁は前記一般式(1)と同じ意味を表し、Xは塩素原子、臭素原子またはよう素原子を表す。)で表

*【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記一般式(1)で表されるジアミノジフェニル化合物が提供される。

【化3】

10※味を表す。)で表されるジフェニルアミン化合物と、下記一般式(3)

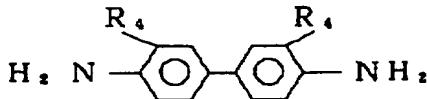
【化5】



(式中、R₁は前記一般式(1)と同じ意味を表し、Xは塩素原子、臭素原子またはよう素原子を表す。)で表される4,4'-ジハロゲン化ビフェニル化合物とを縮合反応させることにより得られる。又は、下記一般式

20 (4)

【化6】



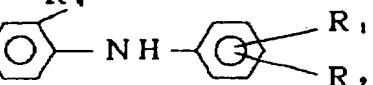
(式中、R₁は前記一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるベンジン化合物をアセチル化して、下記一般式(5)

【化7】

★(式中、R₁、R₂は前記一般式(1)と同じ意味を表わし、Xは塩素原子、臭素原子またはよう素原子を表す。)で表されるハロゲン化アリール2モルを縮合反応させ、その後加水分解を行い、得られる下記一般式

(7)

【化9】



されるハロゲン化アリール2モルを縮合反応させる事により、本発明のジアミノジフェニル化合物が得られる。

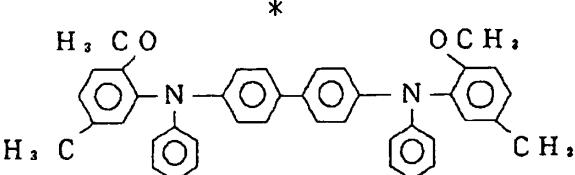
【0010】前述の、4,4'-ジハロゲン化ビフェニル化合物とジフェニルアミン化合物との縮合反応、及びベンジン化合物とハロゲン化アリールとの逐次縮合反応は、無溶媒下または溶媒の存在下で行う。溶媒としてはニトロベンゼンやジクロロベンゼンまたはジメチルスルホキシドなどの高沸点溶媒が用いられる。また脱酸剤

として炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが用いられる。また、通常、銅粉やハロゲン化銅などの触媒を用いて反応させる。反応温度は通常160～230°Cである。

*【0011】このようにして得られた、本発明の具体的な化合物例を以下に示す。

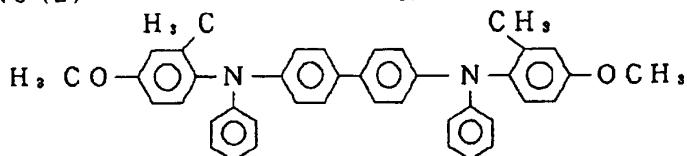
【0012】化合物No(1)

【化11】



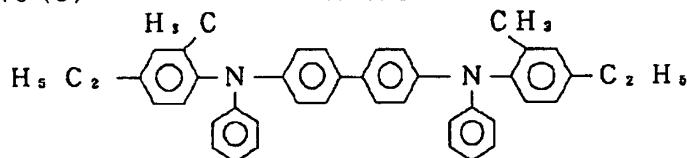
【0013】化合物No(2)

※※【化12】



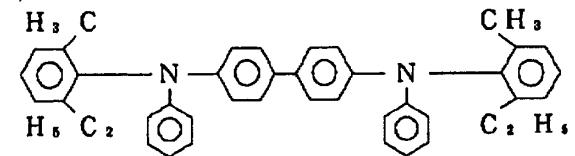
【0014】化合物No(3)

★★【化13】



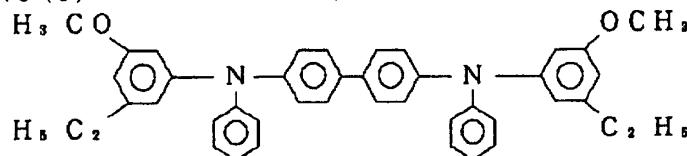
【0015】化合物No(4)

☆☆【化14】



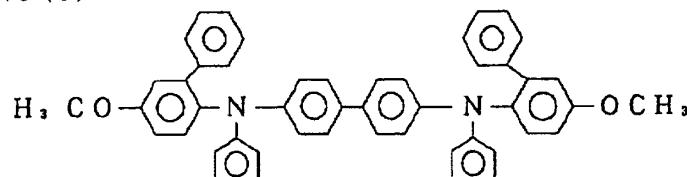
【0016】化合物No(5)

◆◆【化15】



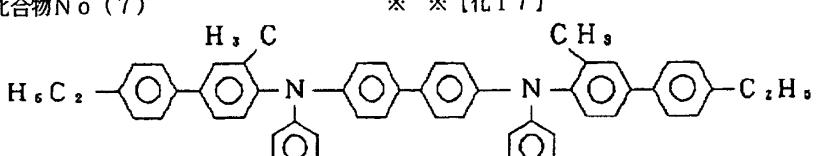
【0017】化合物No(6)

※※【化16】



【0018】化合物No(7)

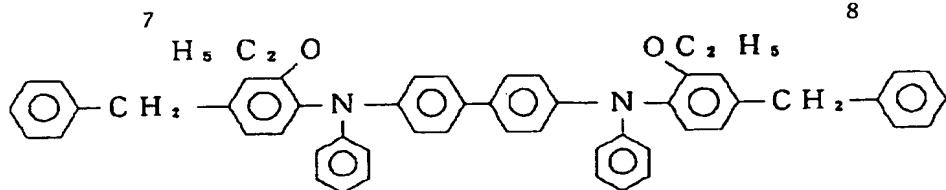
※※【化17】



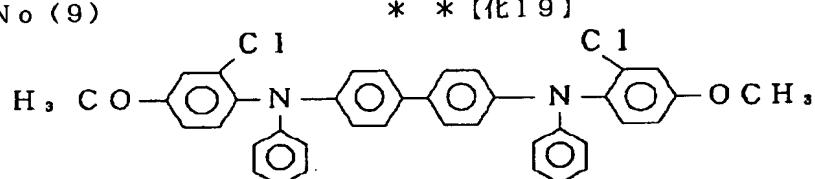
【0019】化合物No(8)

【化18】

(5)

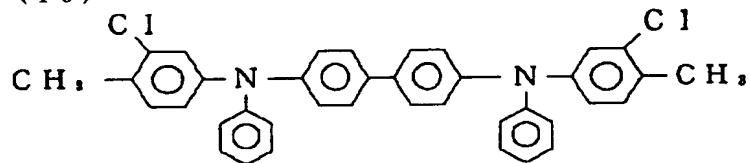


[0020] 化合物No. (9)



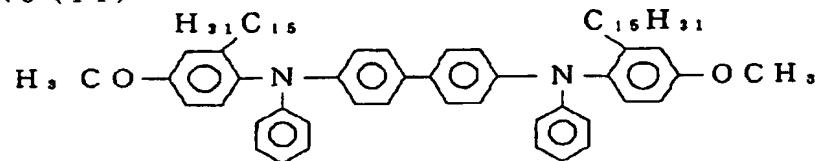
[0021] 化合物No. (10)

* * [化20]



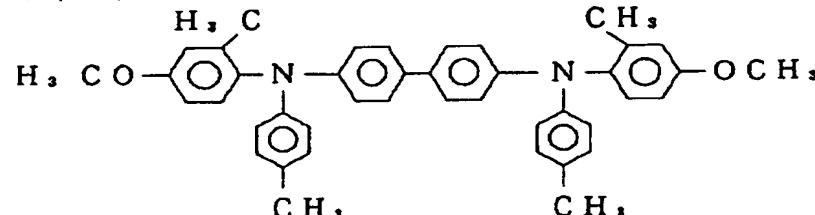
[0022] 化合物No. (11)

★ ★ [化21]



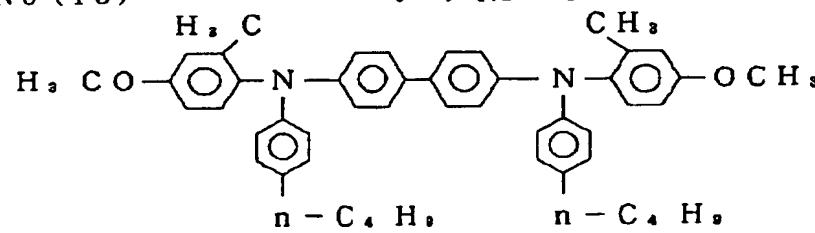
[0023] 化合物No. (12)

★ ★ [化22]



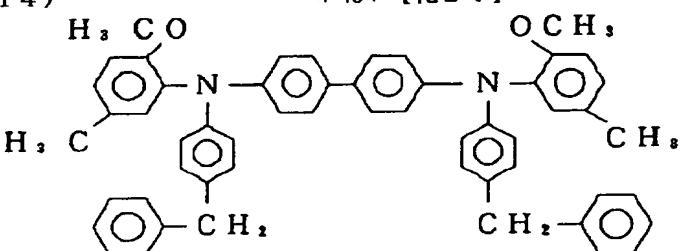
[0024] 化合物No. (13)

◆ ◆ [化23]



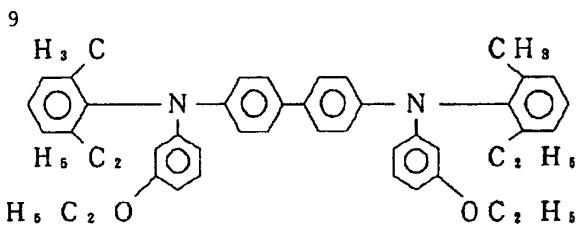
[0025] 化合物No. (14)

40 [化24]



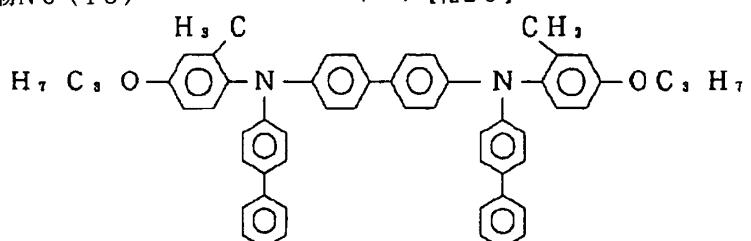
[0026] 化合物No. (15)

[化25]



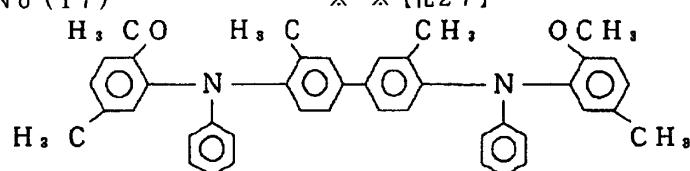
【0027】化合物No(16)

* * 【化26】



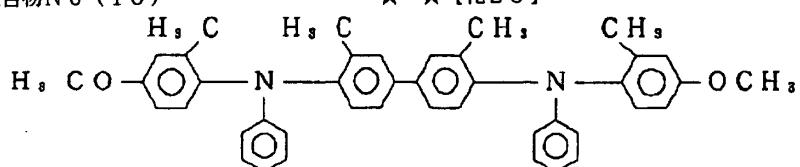
【0028】化合物No(17)

* * 【化27】



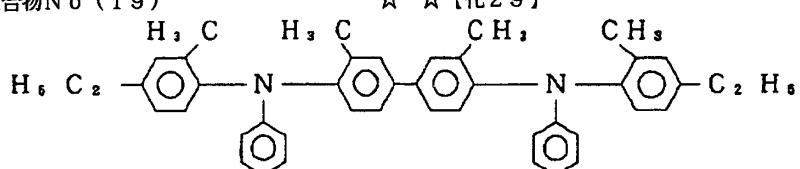
【0029】化合物No(18)

★ ★ 【化28】



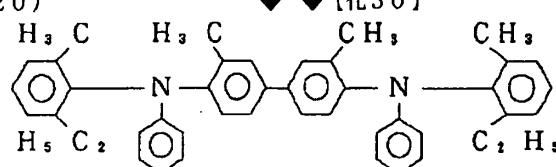
【0030】化合物No(19)

★ ★ 【化29】



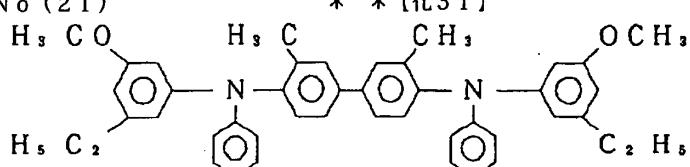
【0031】化合物No(20)

◆ ◆ 【化30】



【0032】化合物No(21)

* * 【化31】

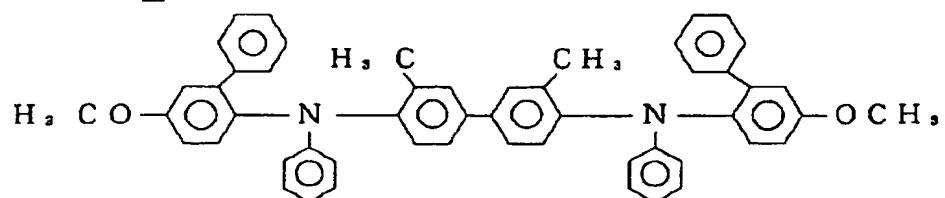


【0033】化合物No(22)

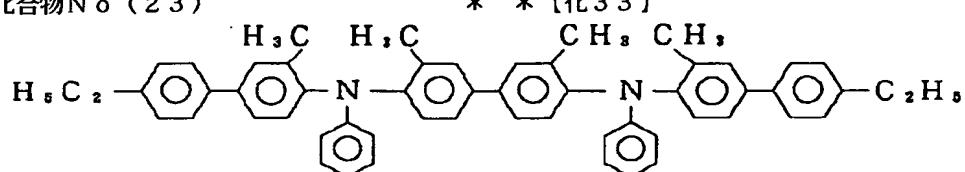
【化32】

(7)

11

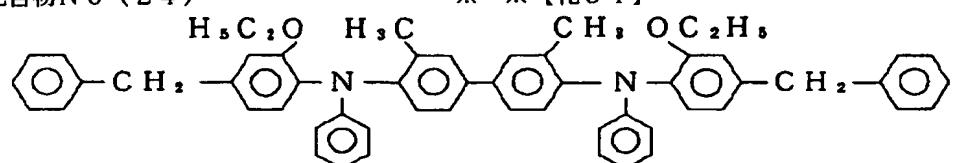


【0034】化合物No(23)



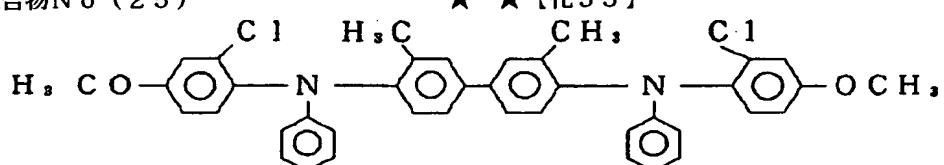
12

【0035】化合物No(24)



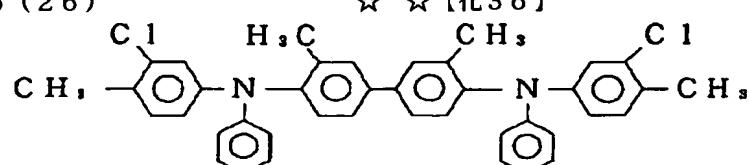
* * 【化34】

【0036】化合物No(25)



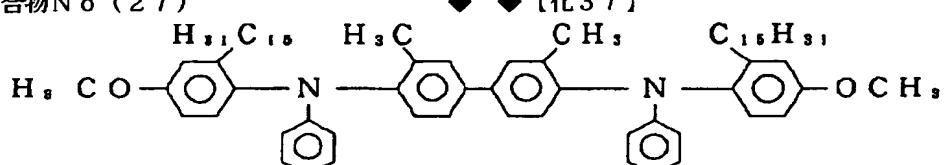
★ ★ 【化35】

【0037】化合物No(26)



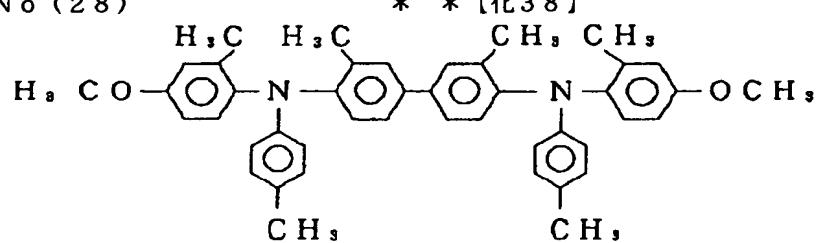
★ ★ 【化36】

【0038】化合物No(27)



◆ ◆ 【化37】

【0039】化合物No(28)



* * 【化38】

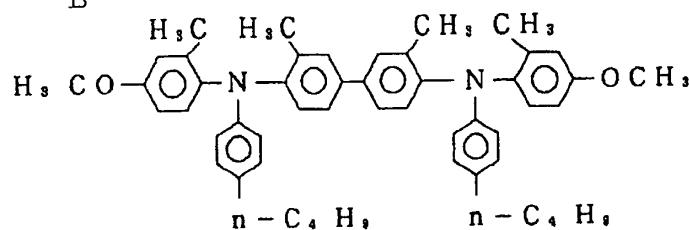
【0040】化合物No(29)

【化39】

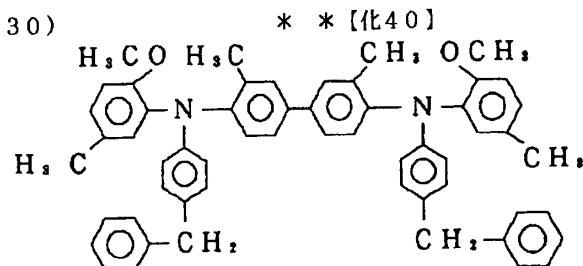
(8)

13

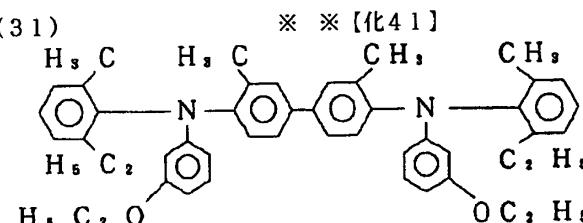
14



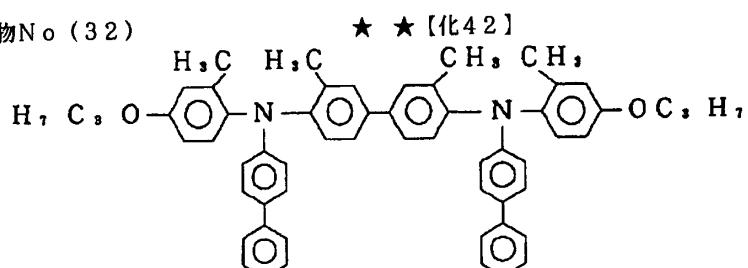
[0041] 化合物No (30)



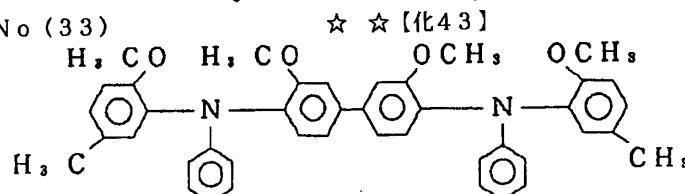
[0042] 化合物No (31)



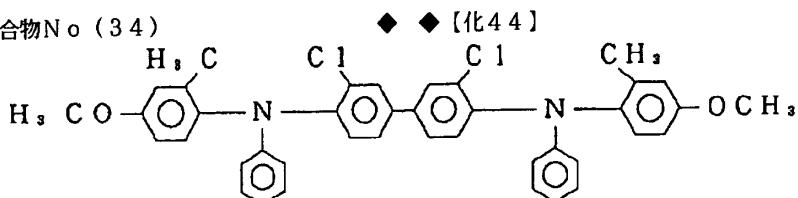
[0043] 化合物No (32)



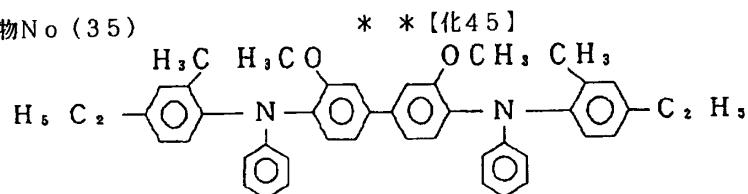
[0044] 化合物No (33)



[0045] 化合物No (34)



[0046] 化合物No (35)

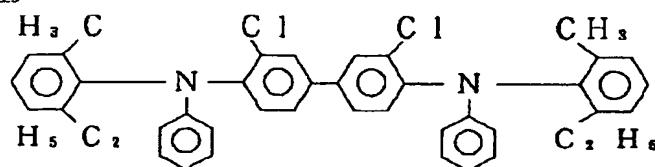


[0047] 化合物No (36)

[化46]

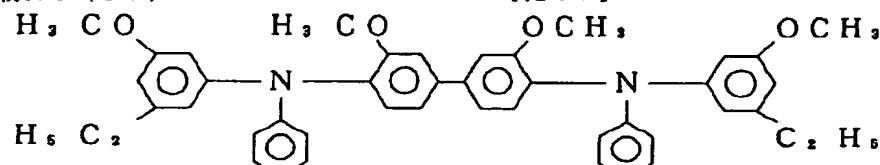
(9)

15

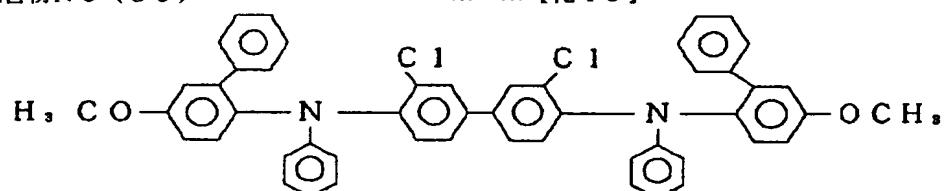


16

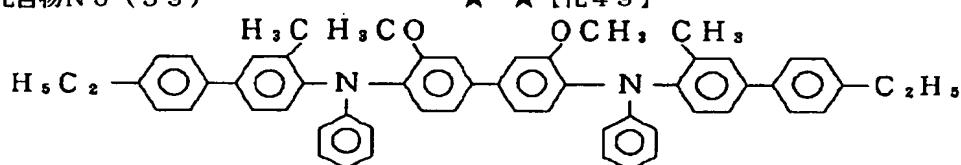
【0048】化合物No(37)



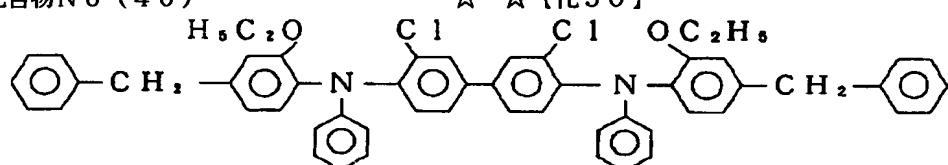
【0049】化合物No(38)



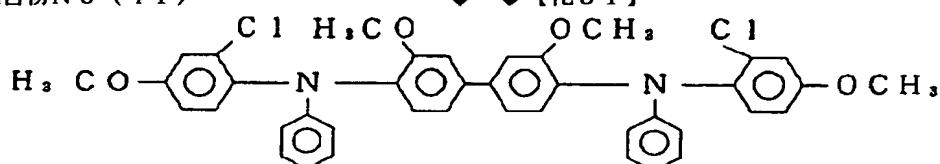
【0050】化合物No(39)



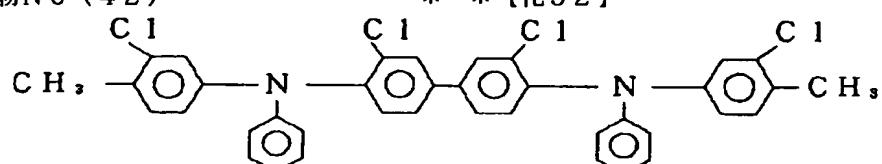
【0051】化合物No(40)



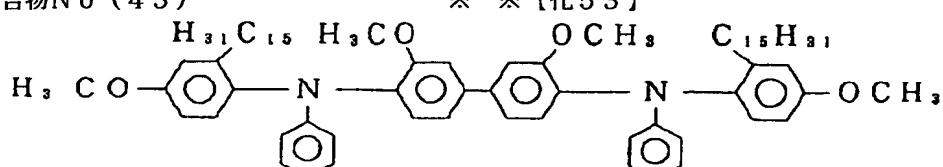
【0052】化合物No(41)



【0053】化合物No(42)



【0054】化合物No(43)

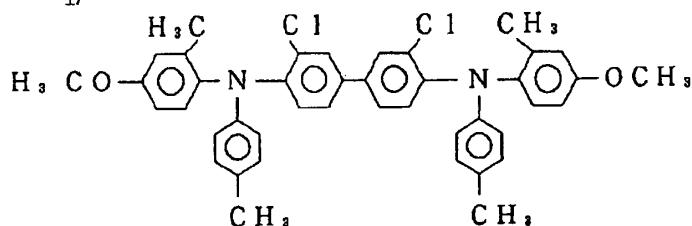


【0055】化合物No(44)

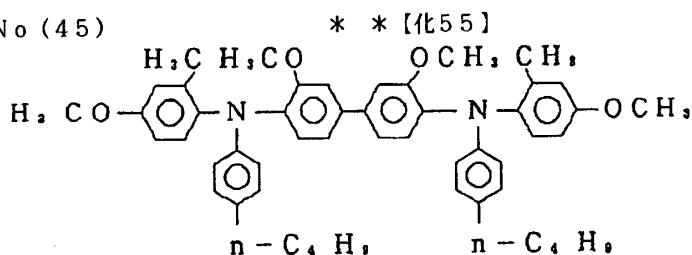
【化54】

17

18

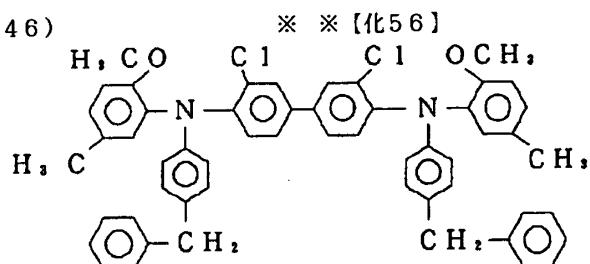


【0056】化合物No(45)



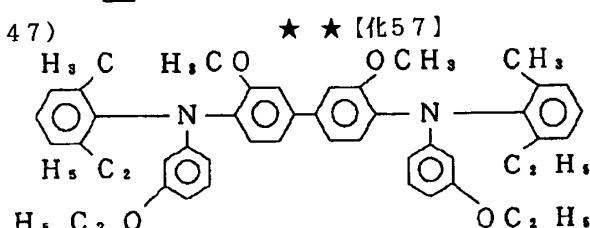
* * 【化55】

【0057】化合物No(46)



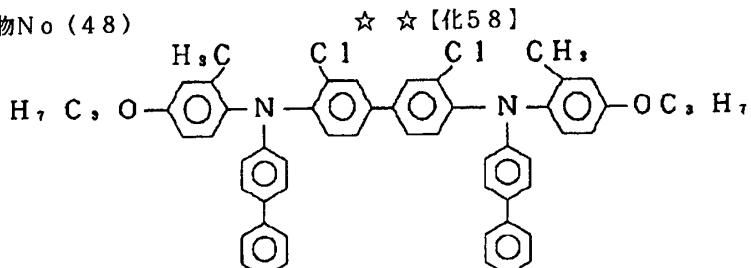
* * 【化56】

【0058】化合物No(47)



★ ★ 【化57】

【0059】化合物No(48)



★ ★ 【化58】

【0060】又、本発明によれば、前述した一般式

(1) で表されるジアミノビフェニル化合物を正孔輸送層として用いた有機電界発光素子が得られる。有機電界発光素子には、二層構造と三層構造のものがあり、これらの層構成を基板となる透明電極上に設け、その上に対電極を設けて有機電界発光素子を形成する。二層構造の場合は、正孔輸送層と電子輸送性発光層の組み合わせあるいは電子輸送層と正孔輸送性発光層の組み合わせからなり、三層構造の場合は正孔輸送層と電子輸送層で発光層をサンドイッチした構造となる。本発明にかかる構成は正孔輸送層と電子輸送性発光剤の二層構造あるいはこれに更に電子輸送層を積層した三層構造である。図1に

40 【0061】電子輸送性発光剤としては、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム等のキレート化オキシノイド化合物、クマリン誘導体、ペリレン系顔料やキレート化2, 2'-ビビリジン化合物及びサリチリデン-0-アミノフェノール誘導体のキレート化合物などである。又、電子輸送剤としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 3, 5-オキサジアゾール、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、4-ブトキシカルボニル-9-ジシ

50

アノメチリデンフルオレン、3, 3'-ビス(tert-ブチル)-5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジフェノキノン、3, 5'-ビス(tert-ブチル)-5, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェノキノン、3, 5,-ビス(tert-ブチル)-3', 5'-ジメチル-4, 4'-ジフェノキノンなどである。

【0062】尚、有機電界発光素子の支持体にはガラス、プラスチック、石英などが用いられ、この基板上に、金、アルミニウム、インジウム、銀、マグネシウム等の金属やインジウム-チン-オキサイド(ITO)、酸化スズ、酸化亜鉛などから成る薄膜の電極を蒸着法等で形成し、半透明あるいは透明電極とする。この上に電荷輸送層や発光層を積層し、更にその上に前述したのと同様な電極を形成して有機電界発光素子を形成して、これに直流電圧を印加して発光を行う。

【0063】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0064】実施例1(化合物No1の合成)

2-メトキシ-5-メチルアニリン50.0g(0.36モル)を冰酢酸50m1に溶解し、無水酢酸44.7g(0.44モル)を内温が50°C以上にならないように冷却しながら少しずつ滴下した。滴下後、50~60°Cで3時間反応させた。反応終了後、反応物を攪拌しながら500m1の氷水に注加し、析出した結晶を濾過した。水洗したのち減圧乾燥して、N-アセチル-2-メトキシ-5-メチルアニリン61.1g(収率:93.5%)を得た。

【0065】次に、N-アセチル-2-メトキシ-5-メチルアニリン35.2g(0.20モル)とプロムベンゼン78.4g(0.5モル)、無水炭酸カリウム41.4g(0.3モル)、銅粉3.2g(0.05モル)、よう素0.3g(0.001モル)を仕込み175~185°Cで15時間反応させた。反応終了後、冷却してイソアミルアルコール200m1と、水100m1に溶解した85%水酸化カリウム26.4g(0.40モル)を加え、再び加熱した。共沸分液により水のみを分離してから120~125°Cで3時間加水分解した。加水分解反応終了後、水蒸気蒸留によりイソアミルアルコールを留去し、冷却後トルエン200m1を加え生成物を溶解した。濾過してろ液を濃縮して褐色の油状物を得た。この褐色油状物を減圧蒸留(b.p.:148.5~149.0°C/2.0mmHg)して淡黄色の2-メトキシ-5-メチルジフェニルアミン34.2g(収率:81.6%)を得た。

【0066】更に、2-メトキシ-5-メチルジフェニルアミン20.0g(0.094モル)、4, 4'-ジヨードビフェニル15.3g(0.038モル)、無水炭酸カリウム18.2g(0.13モル)と銅粉1.2g(0.019モル)を仕込み、200~210°Cで8

時間反応させた。冷却後、トルエン200m1を注加して生成物を溶解し、濾過した。ろ液は濃縮して、酢酸エチル100m1を加え加温溶解後、エタノール60m1を加えて晶析し、濾過、乾燥した。得られた結晶をカラム精製(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン)して、白色のN, N'-ビス(2-メトキシ-5-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニル16.3g(収率:75.0%)を得た。融点は213.5~215.0°Cであった。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)の特性基振動数(cm⁻¹)は3028, 1592, 1490, 1270等であった。

【0067】元素分析値はC₁₄H₁₆N₂O₂として下記表1の通りであった。

【0068】

【表1】

	C(%)	H(%)	N(%)
計算値	83.3	6.3	4.9
実測値	83.5	6.5	4.8

【0069】実施例2(化合物No2の合成)

実施例1のジフェニルアミン化合物を合成する工程で、2-メトキシ-5-メチルアニリンの代わりに2-メチル-4-メトキシアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして合成された2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン23.5g(0.11モル)と4, 4'-ジヨードビフェニル17.9g(0.044モル)、無水炭酸カリウム21.3g(0.15モル)、銅粉1.4g(0.022モル)を仕込み200~220°Cで15時間反応させた。冷却後、トルエン200m1を注加して生成物を溶解し、濾過した。ろ液は濃縮して酢酸エチル60m1を加え加温溶解後、エタノール65m1を加えて晶析し、濾過、乾燥した。得られた結晶をカラム精製(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/ヘキサン=1/1)して、白色のN, N'-ビス(2-メチル-4-メトキシフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニル17.1g(収率:67.3%)を得た。融点は162.0~163.5°Cであった。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)の特性基振動数(cm⁻¹)は3025, 1588, 1480, 1285等であった。

【0070】元素分析値はC₁₄H₁₆N₂O₂として下記表2の通りであった。

【0071】

【表2】

	C(%)	H(%)	N(%)
計算値	83.3	6.3	4.9
実測値	83.1	6.5	4.7

【0072】実施例3(化合物No6の合成)

実施例1のジフェニルアミン化合物を合成する工程で、

2-メトキシ-5-メチルアニリンの代わりに4-メトキシ-2-フェニルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして合成された4-メトキシ-2-フェニルジフェニルアミン20.4g(0.074モル)と4,4'-ジヨードビフェニル13.2g(0.033モル)、無水炭酸カリウム15.6g(0.113モル)、銅粉1.2g(0.019モル)を仕込み、200~210°Cで18時間反応させた。冷却後、トルエン300mlを注加して生成物を溶解し、濾過した。ろ液は濃縮して褐色の油状物を得た。この褐色油状物をカラム精製(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/ヘキサン=2/5)して淡黄色のN,N'-ビス(4-メトキシ-2-ビフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノジフェニル13.6g(収率:59.7%)を得た。融点は208.5~210.0°Cであった。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)の特性基振動数(cm⁻¹)は3030, 1594, 1488, 1295等であった。

【0073】元素分析値はC₂₀H₁₈N₂O₂として下記表3の通りであった。

10

20

【0074】

【表3】

	C (%)	H (%)	N (%)
計算値	85.7	5.8	4.0
実測値	85.8	5.9	4.1

【0075】実施例4(化合物No.11の合成)

実施例1のジフェニルアミン化合物を合成する工程で、2-メトキシ-5-メチルアニリンの代わりに4-メトキシ-2-ペンタデシルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして合成された4-メトキシ-2-ペンタデシルジフェニルアミン19.4g(0.047モル)と4,4'-ジヨードビフェニル7.7g(0.019モル)、無水炭酸カリウム9.3g(0.067モル)、銅粉0.6g(0.009モル)を仕込み、210~220°Cで17時間反応させた。冷却後、トルエン200mlを注加して生成物を溶解し、濾過した。ろ液は濃縮して褐色の油状物を得た。この褐色油状物をカラム精製(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/ヘキサン=1/4)して淡黄色のN,N'-ビス(4-メトキシ-2-ペンタデシルフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノジフェニル10.2g(収率:55.5%)を得た。融点は68.0~70.0°Cであった。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)の特性基振動数(cm⁻¹)は2920, 1590, 1489, 1288等であった。

【0076】元素分析値はC₂₆H₂₂N₂O₂として下記表4の通りであった。

【0077】

【表4】

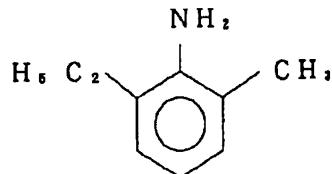
	C (%)	H (%)	N (%)
計算値	84.2	9.6	2.9
実測値	84.0	9.7	2.6

【0078】実施例5~7

実施例1で、2-メトキシ-5-メチルアニリンの代わりに表5に示したアニリン化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、表6に示したジアミノジフェニル化合物を得た。融点と元素分析値は表7に示した。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)の特性基振動数は表8に示した。尚、表5に示したアニリン化合物A~Cの構造を下記に示す。

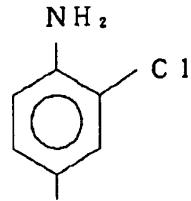
【0079】アニリン化合物A

【化59】



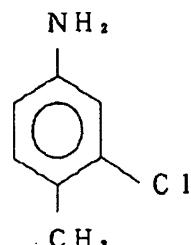
【0080】アニリン化合物B

【化60】



【0081】アニリン化合物C

【化61】



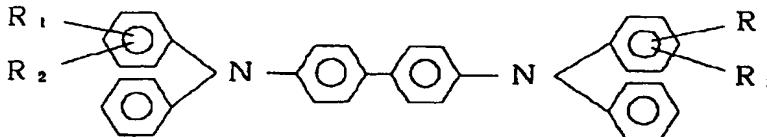
【0082】

【表5】

実施例No	アニリン化合物
5	A
6	B
7	C

【0083】

【表6】

			
実施例No	R ₁	R ₂	収率(%)
5	2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	82.0
6	2-Cl	4-OCH ₃	56.5
7	3-Cl	4-CH ₃	43.6

【0084】

**【表7】

実施例No	融点(℃)	元素分析		
		C	H	N
5	191.0-192.5	88.3 (88.1)	7.2 (7.0)	4.8 (4.9)
6	196.5-197.5	74.6 (73.9)	5.1 (4.9)	4.6 (4.5)
7	206.0-207.0	77.7 (77.9)	5.2 (5.2)	4.9 (4.8)

【0085】

**【表8】

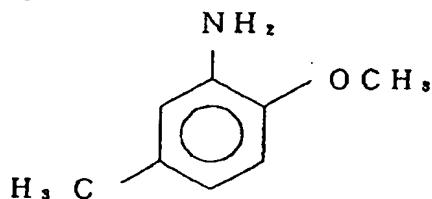
実施例No	赤外線吸収スペクトル(KBr/ν _{max} : cm ⁻¹)
5	2966, 1593, 1492, 1291
6	3034, 1592, 1493, 1290
7	3030, 1593, 1488, 1291

【0086】実施例8~11

実施例1で、2-メトキシ-5-メチルアニリンの代わりに表9に示したアニリン化合物と、4, 4'-ジヨードビフェニルの代わりに4, 4'-ジヨード-3, 3'-ジメチルビフェニルを用いた以外は実施例1と同様にして、表10に示したジアミノジフェニル化合物を得た。融点と元素分析値は表11に示した。赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)の特性基振動数は表12に示した。尚、表9に示したアニリン化合物D~Gの構造を下記に示す。

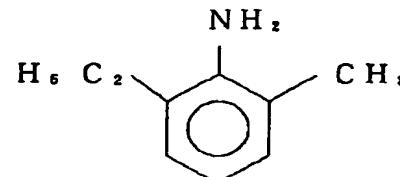
【0087】アニリン化合物D

【化62】



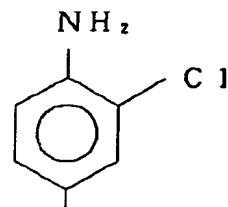
【0088】アニリン化合物E

【化63】



【0089】アニリン化合物F

【化64】

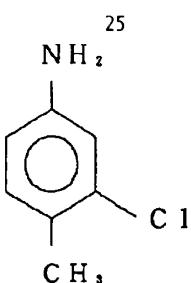


【0090】アニリン化合物G

【化65】

(14)

特開平7-188130



*

26

実施例No	アニリン化合物
8	D
9	E
10	F
11	G

[0091]
[表9]

[0092]

* [表10]

実施例No	R1	R2	収率(%)
8	2-OCH ₃	5-CH ₃	69.6
9	2-CH ₃	6-C ₂ H ₅	67.7
10	2-Cl	4-OCH ₃	50.4
11	3-Cl	4-CH ₃	41.9

[0093]

※※[表11]

実施例No	融点(℃)	元素分析		
		C	H	N
8	2220-2240	83.3 (83.4)	8.7 (8.7)	4.9 (4.6)
9	1630-1655	87.7 (88.0)	7.4 (7.4)	5.0 (4.8)
10	179.5-181.5	74.3 (74.4)	5.3 (5.3)	4.3 (4.3)
11	170.5-173.5	78.1 (78.3)	5.8 (5.6)	4.6 (4.6)

() 内は計算値

[0094]

★★[表12]

実施例No	赤外線吸収スペクトル(KBr / ν_{max} : cm ⁻¹)
8	2920, 1592, 1503, 1236
9	2966, 1595, 1483, 1288
10	3006, 1593, 1491, 1224
11	3022, 1592, 1487, 1298

[0095] 実施例12

ITOガラス電極(松崎真空(株)製、透明導電膜標準タイプ)を蒸着装置(真空器械工業(株)製、LC-6 F型)の基板ホルダー固定し、加熱ポートに化合物No 50

1{N, N'-ビス(2-メトキシ-5-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニル}を入れて 1×10^{-6} Torrまで減圧した。加熱ポートを加熱して、12 nm/分の蒸着速度で蒸着を

行い、膜厚50nmの化合物N o 1の正孔輸送層をITOガラス電極上に形成した。次にトリス(8-キノリノール)アルミニウムを加熱ポートに入れ、加熱して20nm/分の蒸着速度で蒸着を行い、膜厚50nmの発光層を正孔輸送層の上に形成した。更に、その上に40nm/分の蒸着速度で膜厚150nmのマグネシウム蒸着膜を形成して対電極とし、有機電界発光素子を作成した。ITO電極を正極に、マグネシウム電極を負極として直流12V o 1tを印加したところ明るい緑色に発光し、輝度計(ミノルタカメラ(株)製、LS-110型)を用いて輝度を測定したところ3100cd/m²を示した。また、500cd/m²の輝度で連続点灯試験を行ったところ輝度の半減期は250Hrであった。

【0096】実施例13

実施例12で化合物N o 1を用いる代わりに、化合物N o 6{N, N'-ビス(4-メトキシ-2-ビフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニル}を用いた以外は実施例12と同様にして有機電界発光素子を作成した。直流13V o 1tを印加したところ3300cd/m²の輝度で明るい緑色に発光した。また、500cd/m²の輝度で連続点灯試験を行ったところ輝度の半減期は240Hrであった。

【0097】実施例14

実施例12で化合物N o 1を用いる代わりに、化合物N o 5{N, N'-ビス(2-エチル-6-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニル}を用いた以外は実施例12と同様にして有機電界発光素子を作成した。直流12V o 1tを印加したところ2800cd/m²の輝度で明るい緑色に発光した。また、500cd/m²の輝度で連続点灯試験を行*30

* ったところ輝度の半減期は220Hrであった。

【0098】実施例15

実施例12で化合物N o 1を用いる代わりに、化合物N o 8{N, N'-ビス(2-メトキシ-5-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニル}を用いた以外は実施例12と同様にして有機電界発光素子を作成した。直流13V o 1tを印加したところ2600cd/m²の輝度で明るい緑色に発光した。また、500cd/m²の輝度で連続点灯試験を行ったところ輝度の半減期は220Hrであった。

【0099】比較例1

実施例12で化合物N o 1を用いる代わりに、N, N'-ビス(3-トリル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニル(通称: TPD)を用いた以外は実施例12と同様にして有機電界発光素子を作成した。直流12V o 1tを印加したところ1250cd/m²の輝度で明るい緑色に発光した。また、500cd/m²の輝度で連続点灯試験を行ったところ輝度の半減期は100Hrであった。

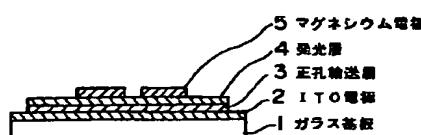
【0100】

【発明の効果】本発明の新規なジアミノジフェニル化合物は優れた正孔輸送能を有しており、正孔輸送材料として広範囲に利用することができる。また、熱的に安定で良好な薄膜を形成し、これらの化合物を正孔輸送剤として用いて作成した本発明の有機電界発光素子は優れた発光特性を示し、表示素子として広範囲に利用することができる利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の断面図である。

【図1】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成13年10月2日(2001.10.2)

【公開番号】特開平7-188130

【公開日】平成7年7月25日(1995.7.25)

【年通号数】公開特許公報7-1882

【出願番号】特願平5-345931

【国際特許分類第7版】

C07C 211/54

211/56

217/92

C09K 11/06

H05B 33/14

【F I】

C07C 211/54

211/56

217/92

C09K 11/06

Z

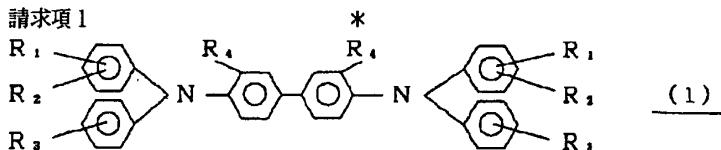
H05B 33/14

【手続補正書】

【提出日】平成12年12月20日(2000.12.20) *【補正方法】変更

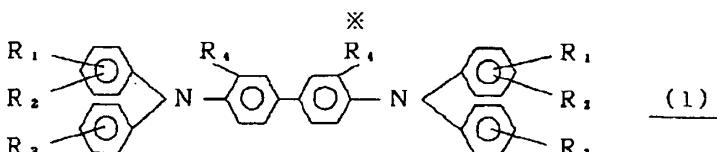
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1



(式中、R1、R2は塩素原子、臭素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、フェニル基、または低級アルキル基もしくは低級アルコキシ基を置換基として有するフェニル基を表し、R3は水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはアラルキル基を表し、R4は水素原子、塩素原子、メチル基またはメトキシ基を表し、R1とR2は同時に同じ置換基ではない。)で表されるジアミノジフェニル化合物。

【手続補正2】



※【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】少なくとも電極、正孔輸送層、発光層及び電極からなる有機電界発光素子において、その正孔輸送層に用いる電荷輸送材料として下記一般式(1)

【化2】

(式中、R1、R2は塩素原子、臭素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、フェニル基、または低級アルキル基もしくは低級アルコキシ基を置換基として有

するフェニル基を表し、R3は水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはアラルキル基を表し、R4は水素原子、塩素原子、メチ

ル基またはメトキシ基を表し、R₁とR₂は同時に同じ置換基ではない。)で表されるジアミノジフェニル化合物を、少なくとも一種用いることを特徴とする有機電界発光素子。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

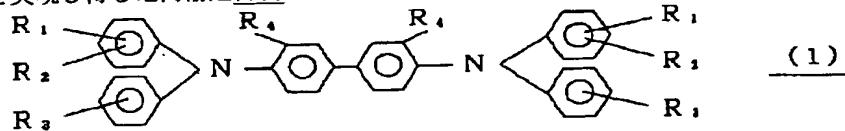
【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光特性のみならず、発光時の安定性、保存安定性に優れた有機電界発光素子を実現し得る電荷輸送材料として有用*有機電界発光素子を表す。



(式中、R₁、R₂は塩素原子、臭素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、フェニル基、または低級アルキル基もしくは低級アルコキシ基を置換基として有するフェニル基を表し、R₃は水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはアラルキル基を表し、R₄は水素原子、塩素原子、メチル基またはメトキシ基を表し、R₁とR₂は同時に同じ置換基ではない。)

* な新規なジアミノジフェニル化合物、及び該化合物を用いた有機電界発光素子を提供することにある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

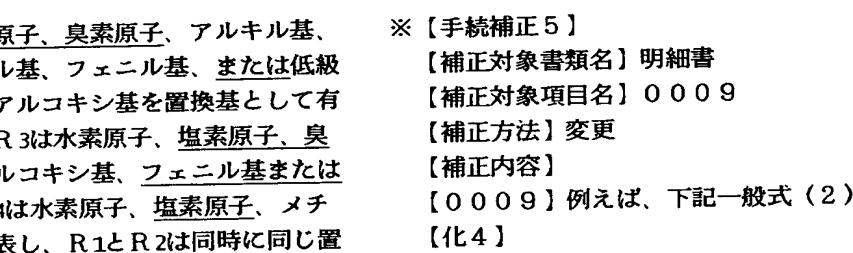
【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記一般式(1)で表されるジアミノジフェニル化合物が提供される。

【化3】



(式中、R₁、R₂、R₃は前記一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるジフェニルアミン化合物と、下記一般式(3)

※【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

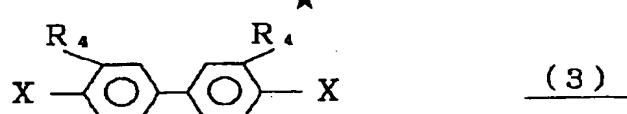
【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

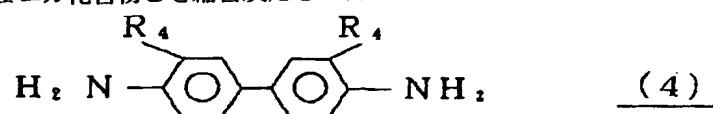
【0009】例えば、下記一般式(2)

【化4】



(式中、R₄は前記一般式(1)と同じ意味を表し、Xは臭素原子またはヨウ素原子を表す。)で表される4,4'-ジハロゲン化ビフェニル化合物とを縮合反応させ☆

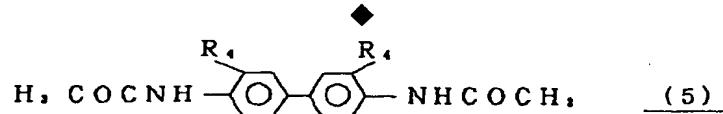
★【化5】



(式中、R₄は前記一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるベンジン化合物をアセチル化して、下記一般式(5)

☆ることにより得られる。又は、下記一般式(4)

【化6】

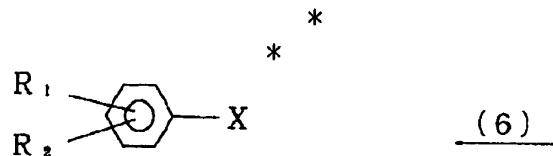
(式中、R₄は前記一般式(1)と同じ意味を表す。)

◆【化7】

で表されるN, N'-ジアセチル体とし、それに下記一

般式(6)

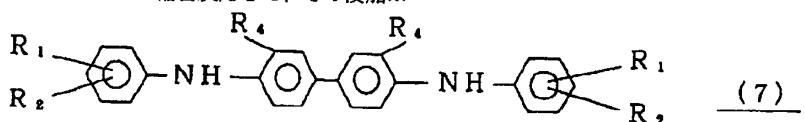
【化8】



(式中、R1、R2は前記一般式(1)と同じ意味を表し、Xは臭素原子またはヨウ素原子を表す。)で表されるハロゲン化アリール2モルを縮合反応させ、その後加※

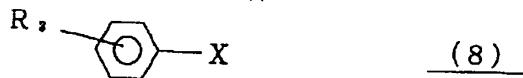
※水解を行い、得られる下記一般式(7)

【化9】



(式中、R1、R2、R4は前記一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるN、N' -ジアリールベンジン化合物に、更に下記一般式(8) ★

★【化10】



(式中、R3は前記一般式(1)と同じ意味を表し、Xは臭素原子またはヨウ素原子を表す。)で表されるハロ

ゲン化アリール2モルを縮合反応させる事により、本発明のジアミノジフェニル化合物が得られる。